

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 757 078 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**05.02.1997 Patentblatt 1997/06**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 59/00**

(21) Anmeldenummer: **96111812.2**

(22) Anmeldetag: **23.07.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL**

(30) Priorität: **01.08.1995 DE 19528191**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**67063 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Kielhorn-Bayer, Sabine, Dr.**  
**67133 Maxdorf (DE)**

• **Stutz, Herbert, Dr.**  
**76139 Karlsruhe (DE)**  
• **Sänger, Dietrich, Dr.**  
**67227 Frankenthal (DE)**  
• **Lehrich, Friedhelm, Dr.**  
**Grosse Ile, Michigan 48138 (US)**  
• **Rieger, Peter**  
**68259 Mannheim (DE)**

(54) **Schlagzähe thermoplastische Formmassen**

(57) Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der Polyoxymethylene, Polyolefine, Polyester, Polycarbonate, Polystyrol, ABS, ASA, SAN, Polyamide oder Poly(meth)acrylate oder deren Mischungen,

B) 0,5 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans mit einem Schmelzpunkt < 200°C,

C) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,

D) 0 bis 30 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungsmittel,

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis D) 100 % ergeben.

**EP 0 757 078 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der Polyoxymethylene, Polyolefine, Polyester, Polycarbonate, Polystyrol, ABS, ASA, SAN, Polyamide oder Poly(meth)acrylate oder deren Mischungen,

B) 0,5 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans mit einem Schmelzpunkt < 200°C,

C) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,

D) 0 bis 30 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungsmittel,

wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis D) 100 % ergeben.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die daraus erhältlichen Formkörper.

Polyoxymethylene, welche thermoplastische Polyurethane als Schlagzähmodifizier enthalten, sind aus der EP-A 116 456, EP-A 121 407, EP-A 120 711 und EP-A 117 664 bekannt.

Die Abmischung von thermoplastischen Polyurethanen mit anderen Polymeren ist bekannt aus:

JP-A 56/1 368 38 Mischungen aus Polyester und Polyurethan

JP-A 58/2 095 27 verstärkte thermoplastische Formmassen aus zwei verschiedenen Thermoplasten und Füllstoff (z.B. Polyurethan + Polystyrol oder ABS + Glaskugeln)

JP-A 57/0 859 94 Thermoplastische Formmassen (z.B. Polyamid) mit Polyurethan, Ruß und Metallsulfidpulver

BE-A 882 117 Thermoplastische Formmassen aus TPU und modifiziertem PE und weiteren Thermoplasten wie z.B. Polyester

JP-A 63/1 267 09 Formmassen, bestehend aus nicht kristallinen Thermoplasten (z.B. Polyamid, PET, Polyolefin oder Polyurethan) und kristallinen Thermoplasten (z.B. Polystyrol, PVC oder ABS).

Bei den bekannten TPU-haltigen Polymermischungen ist die Formbelagsbildung bei der Verarbeitung verbesserungswürdig.

Bei der Herstellung der TPU, die segmentierte Block-Copolymere darstellen, kann man bei gleichen Mengenverhältnissen der Ausgangskomponenten durch Variation der Synthesebedingungen den Block-Aufbau beeinflussen. Im Rahmen einer "One-Shot"-Reaktionsführung entmischen sich die entstehenden Hartsegmente und das Polyurethan-Prepolymer, so daß temperaturabhängig ein mehr oder weniger phasensegregiertes System entsteht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur resultiert in einer besseren Löslichkeit der Hartsegmente im Reaktionsgemisch, d.h. einer Verminderung der Phasentrennung. Durch die weitgehend einphasig ablaufende Reaktion bei erhöhten Temperaturen ist die Phasenanbindung weiter fortgeschritten als im gegenteiligen Fall.

Da die Polyurethanbildung thermoreversibel ist - eine Reaktion, die hauptsächlich bei Mehrfachextrusion auftritt - dissoziieren die für die Kristallinität verantwortlichen Hartsegmente (auch unterhalb der Schmelztemperatur) und bilden Oligomere, die sich z.B. an der kühlen Innenseite einer Werkzeugform niederschlagen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, die eine möglichst geringe Formbelagsbildung bei der Verarbeitung aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Formmassen gefunden.

Bevorzugte Formmassen dieser Art sind in Unteransprüchen zu entnehmen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 99,5, vorzugsweise 15 bis 99 und insbesondere 20 bis 95 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der Polyoxymethylene, Polyolefine, Polyester, Polycarbonate, Polystyrol, ABS, SAN, ASA, Poly(meth)acrylate oder Polyamide oder deren Mischungen.

Allgemein werden Polyester A auf der Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindung verwendet.

Eine erste Gruppe bevorzugter Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol.%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol.% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diöle mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

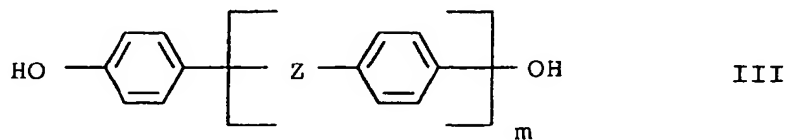
Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat bevorzugt.

Die relative Viskosität der Polyester (A) liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 1,8 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C).

Als weitere Gruppe sind voll aromatische Polyester zu nennen, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dihydroxyverbindungen ableiten.

Als aromatische Dicarbonsäuren eignen sich die bereits bei den Polyalkylenterephthalaten beschriebenen Verbindungen. Bevorzugt werden Mischungen aus 5 bis 100 mol.% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol.% Terephthalsäure, insbesondere etwa äquivalente Mischungen dieser beiden Säuren.

Die aromatischen Dihydroxyverbindungen haben vorzugsweise die allgemeine Formel III



in der Z eine Alkylen- oder Cycloalkylengruppe mit bis zu 8 C-Atomen, eine Arylengruppe mit bis zu 12 C-Atomen, eine Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine chemische Bindung darstellt und in der m den Wert 0 oder 1 hat. Die Verbindungen können an den Phenylengruppen auch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen und Fluor, Chlor, oder Brom als Substituenten tragen.

Als Stammkörper dieser Verbindungen seien beispielsweise

Dihydroxydiphenyl,  
Di-(hydroxyphenyl)alkan,  
Di-(hydroxyphenyl)cycloalkan,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfid,  
Di-(hydroxyphenyl)ether,  
Di-(hydroxyphenyl)keton,  
Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid,  
α,α'-Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol,  
Resorcin und

Hydrochinon sowie deren kernalkylierte oder kernhalogenierte Derivate genannt.

Von diesen werden

4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, α,α'-Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan und  
2,2-Di-(3'-chlor-4'-hydroxyphenyl)propan,  
sowie insbesondere  
2,2-Di-(4'-hydroxyphenyl)propan  
2,2-Di(3',5'-dichlordihydroxyphenyl)propan,  
1,1-Di-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan und  
2,2-Di-(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder deren Mischungen bevorzugt.

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.% des vollaromatischen Polyesters.

Unter Polyestern im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen auch Polycarbonate verstanden werden, die durch

Polymerisation von aromatischen Dihydroxyverbindungen, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)2,2-propan (Bisphenol A) oder dessen Derivaten, z.B. mit Phosgen erhältlich sind. Entsprechende Produkte sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben sowie größtenteils auch im Handel erhältlich.

Als weitere Komponente A) seien Polystyrole genannt.

Es kommen sowohl Homo- als auch Copolymerisate von vinyl-aromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht.

Es kommen dabei insbesondere Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Als Beispiele seien Chlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-tert.-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von 100 bis 300.000 aufweisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z. B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamide sowie N,N- oder N-alkyl-substituierten Derivate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Frage.

Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in den Styrolpolymerisaten enthalten. Entscheidend für den Gehalt an Comonomeren im Mischpolymerisat ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenether. Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in der US-P 4 360 618, 4 405 753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Scie. Band 22 (1982) Seite 705 ff beschrieben. Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seite 273 ff, Verlag Chemie, Weinheim (1980) beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichtes ( $M_w$ ) von 10.000 bis 300.000, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Bei der Komponente A) handelt es sich vorzugsweise um schlagfest modifiziertes Polystyrol, dessen Kautschukgehalt im allgemeinen von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 15 Gew.-% beträgt.

Die meist angewandten Verfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Styrolpolymerisate sind die Polymerisation in Masse oder Lösung in Gegenwart eines Kautschuks, wie es beispielsweise in der US-Patentschrift 2 694 692 beschrieben ist, und Verfahren zur Massesuspensionspolymerisation, wie sie beispielsweise in der US-Patentschrift 2 862 906 beschrieben sind. Selbstverständlich sind auch andere Verfahren anwendbar, sofern die gewünschte Teilchengröße der Kautschukphase eingestellt wird.

Als Kautschuke werden die üblicherweise für die Schlagzähmodifizierung von Styrolpolymerisaten gebräuchlichen natürlichen oder synthetischen Kautschuke eingesetzt. Geeignete Kautschuke im Sinne der Erfindung sind neben Naturkautschuk z. B. Polybutadien, Polyisopren und Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasstemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), 16 - 34 (1963), unter  $-20^\circ\text{C}$  besitzen.

Es können auch Mischungen von schlagfest modifizierten und nicht schlagfest modifizierten vinylaromatischen Polymeren eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Als weitere Polymere A) seien ABS, ASA und SAN Polymere aufgeführt. Herstellung und Zusammensetzung sind dem Fachmann geläufig. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Komponente A) Polyethylen oder Polypropylen enthalten.

Bevorzugte Komponente A) ist Polyethylen mit einer hohen Dichte von 0,94 bis 0,98, bevorzugt 0,95 bis 0,96 und insbesondere 0,951 bis 0,958  $\text{g/cm}^3$ .

Der Schmelzindex MFI beträgt im allgemeinen weniger als 5 g/10 min bevorzugt weniger als 3 g/10 min bei  $190^\circ\text{C}$  und einer Belastung von 21,6 kg (bestimmt nach DIN 53 735).

Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  und unter einem Gewicht von 21,6 kg ausgepreßt wird.

Die Herstellung derartiger Polyolefine erfolgt üblicherweise durch Niederdruckpolymerisation mit metallhaltigen Katalysatoren, beispielsweise mit Hilfe von titan- und aluminiumhaltigen Ziegler-Katalysatoren oder im Falle des Polyethylens auch durch Phillips-Katalysatoren auf der Basis von chromhaltigen Verbindungen. Die Polymerisationsreaktion kann dabei mit den in der Technik üblichen Reaktoren sowohl in der Gasphase, in Lösung oder auch in einer Aufschlämmung durchgeführt werden. Das Polyethylen oder Polypropylen kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymermischung sowohl als Gieß als auch als Granulat verwendet werden. Es können auch Mischungen des Polyethylens mit Polypropylen eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

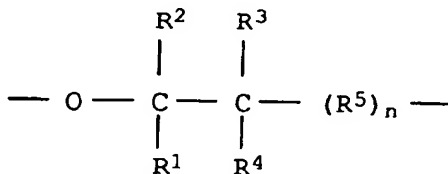
Als besonders bevorzugte Komponente A) seien Polyoxymethylenhomo- oder Copolymerisate genannt.

Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

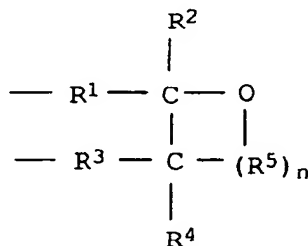
Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  in der Polymerhauptkette auf.

Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere als Komponente A) bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

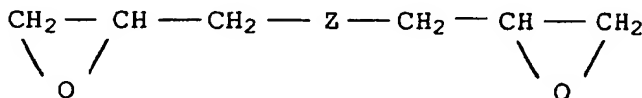


wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und  $\text{R}^5$  eine  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und  $n$  einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  und  $n$  die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Als Komponente A) ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei  $\text{Z}$  eine chemische Bindung,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{ORO}-$  ( $\text{R} = \text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkylen oder  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

Die bevorzugten Polyoxymethylencopolymere haben Schmelzpunkte von mindestens  $150^\circ\text{C}$  und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert)  $M_w$  im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.

Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

Als Monomere für Poly(meth)acrylate A) eignen sich C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylester der Methacrylsäure oder Acrylsäure oder deren Mischungen.

Als Ester der Acrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Als Ester der Methacrylsäure verwendet man erfindungsgemäß die C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, 2-Ethylhexyl-, Nonyl-, Decyl-, Lauryl- oder Stearylacrylat, bevorzugt Methacrylat, n-Butylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Bevorzugt sind ganz allgemein Polyamide A) mit aliphatischem teilkristallinen oder teilaromatischem sowie amorphem Aufbau jeglicher Art und deren Blends. Entsprechende Produkte sind unter dem Handelsnamen Ultramid® von der BASF AG erhältlich.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,5 bis 80, vorzugsweise 1 bis 60 und insbesondere 5 bis 50 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans (TPU) mit einem Schmelzpunkt < 200°C, bevorzugt < 195°C, insbesondere < 185°C und ganz besonders bevorzugt < 180°C.

Geeignete TPU können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von

a) organischen, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten,

b) Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und

c) Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von gegebenenfalls

d) Katalysatoren,

e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

Zu den hierfür verwendbaren Ausgangsstoffen (a) bis (c), Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und Zusatzstoffen (e) möchten wir folgendes ausführen:

a) Als organische Diisocyanate (a) kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylen-diisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat. Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphthylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Hexamethylen-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat.

b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (b) mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 eignen sich vorzugsweise Polyetherole und Polyesterole. In Betracht kommen jedoch auch hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, z.B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und Polycarbonate, insbesondere solche aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung, mit den obengenannten Molekulargewichten. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d.h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-methyl-diethanolamin und Dirole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans (Polyoxytetramethylenglykole).

Vorzugsweise verwendet werden Polyetherole aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid, in denen mehr als 50 %, vorzugsweise 60 bis 80 % der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständiger Block angeordnet ist; z.B. insbesondere Polyoxytetramethylenglykole.

Solche Polyetherole können erhalten werden, indem man z.B. an das Startermolekül zunächst das Propylenoxid-1,2 und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte Propylenoxid-1,2 im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, dann das gesamte Propylenoxid-1,2 und dann den Rest des Ethylenoxids, an das Startermolekül anpolymerisiert.

Die im wesentlichen linearen Polyetherole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 8000, vorzugsweise 600 bis 6000 und insbesondere 800 bis 3500. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zu Anwendung kommen.

Geeignete Polyesterole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung verwendet werden. Desgleichen sind Mischungen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren einsetzbar. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,3 und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycaprönsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten  $\omega$ -Caprolactonen.

Als Polyesterole vorzugsweise verwendet werden Dialkylenglykol-polyadipate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykol-polyadipate, Polycaprolactone und insbesondere 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate.

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 6000, vorzugsweise von 800 bis 3500.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) mit Molekulargewichten von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 300, kommen vorzugsweise aliphatische Diöle mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethandiol, Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und insbesondere Butandiol-1,4 in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z.B. 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z.B. 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, Isophoron-diamin, Ethylendiamin, 1,2-, 1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylen-diamin-1,3, N,N'-Dimethyl-ethylendiamin und aromatische Diamine, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4- und -2,6-toluylen-diamin und primäre ortho-di-, tri- und/oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane.

Zur Einstellung von Härte und Schmelzpunkt der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyhydroxylverbindungen (b) zu Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1:1 bis 1:12, insbesondere von 1:1,8 bis 1:6,4, wobei die Härte und der Schmelzpunkt der TPU mit zunehmendem Gehalt an Diolen ansteigt.

Zur Herstellung der TPU werden die Aufbaukomponenten (a), (b) und (c) in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (e) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) zur Summe der Hydroxylgruppen oder Hydroxyl- und Aminogruppen der Komponenten (b) und (c) 1:0,85 bis 1,20, vorzugsweise 1:0,95 bis 1:1,05 und insbesondere 1:0,98 bis 1,02 beträgt.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetyl-aceto-

nat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Teilen pro 100 Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

5 Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Weichmacher.

Nähere Angaben über die obengenannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Inter-  
 10 science Publishers 1962 bzw. 1964 oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

Die Herstellung der thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethan-Elastomeren erfolgt nach bekannten Verfahren, kontinuierlich oder diskontinuierlich, sowohl nach dem ökonomischen one-shot-Verfahren, bei dem alle Reaktionspartner nacheinander oder gleichzeitig miteinander gemischt werden, als auch nach dem Präpolymerverfahren, bei dem aus den höhermolekularen Polyester-polyolen und den organischen Diisocyanaten zunächst ein Präpolymere mit  
 15 NCO-Endgruppen hergestellt wird, das dann mit dem Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel weiter umgesetzt wird. Die Umsetzung erfolgt durch rasches und intensives Vermischen der Reaktionspartner im Verhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate zur Summe aller mit NCO-Gruppen reagierenden Wasserstoffatome der Komponenten (b), (c) und (d), vorzugsweise OH-Gruppen, von 1:0,9 bis 1,2, vorzugsweise 1:0,95 bis 1,10 und insbesondere ungefähr 1:1. Da die Reaktion exotherm ist und rasch verläuft, ist sie meist nach wenigen Minuten beendet.

20 Das erhaltene Polyurethan-Elastomere kann danach thermisch nachbehandelt (Reifung), granuliert und weiterverarbeitet werden. Es ist auch möglich, das Reaktionsgemisch in die Einzugszone eines Extruders einzutragen, wobei die Umsetzung in kurzer Zeit abgeschlossen ist und das fertige Polyurethan-Elastomere am Extruderausgang entnommen und weiterverarbeitet werden kann.

Damit Schmelztemperaturen der TPU's unter 200°C erzielt werden können, empfiehlt es sich, die Umsetzung  
 25 innerhalb der nachstehenden Temperaturbereiche durchzuführen.

Die Starttemperatur der Reaktionsmischung liegt vorzugsweise bei Temperaturen von  $\geq 100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 100 bis  $130^\circ\text{C}$  und insbesondere  $100^\circ\text{C}$  bis  $120^\circ\text{C}$ .

Insbesondere sollten die Ausgußtemperaturen beim bevorzugten one-shot-Verfahren beim Ausgießen der Reaktionsmischung auf das Band oder eine vorgewärmte Platte 140 bis 200, vorzugsweise 140 bis 190 und insbesondere  
 30 140 bis  $170^\circ\text{C}$  betragen.

Die thermische Reifung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 60 bis 120, vorzugsweise von 80 bis 120 und insbesondere von 80 bis  $100^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 2 bis 48, vorzugsweise 6 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 Stunden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der TPU-Komponente erfolgt üblicherweise durch Differential-Scanning  
 35 Colorimetric (DSC) über einen Temperaturbereich von  $-100^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  und einer Aufheizrate von  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  unter Inertgasbedingungen.

Als Komponente C) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 50, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffs oder deren Mischungen enthalten.

Als verstärkend wirkende Füllstoffe seien beispielsweise Kaliumtitanat-Whisker, Kohlenstoff- und vorzugsweise  
 40 Glasfasern genannt, wobei die Glasfasern z.B. in Form von Glasgeweben, -matten, -vliesen und/oder Glasseidenrovings oder geschnittener Glasseide aus alkaliarmem E-Glas mit einem Durchmesser von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 8 bis 50  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden können, wobei die faserförmigen Füllstoffe nach ihrer Einarbeitung vorzugsweise eine mittlere Länge von 0,05 bis 1 mm, insbesondere 0,1 bis 0,5 mm aufweisen.

Andere geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Wollastonit, Calciumcarbonat, Glaskugeln, Quarzmehl, Si- und  
 45 Bornitrid oder Mischungen dieser Füllstoffe.

Neben den Komponenten A) und B) sowie ggf. C) können die erfindungsgemäßen Formmassen noch übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel D) enthalten in Mengen bis zu 30, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%. Nur beispielhaft seien hier Zusätze zum Abfangen von Formaldehyd (Formaldehyd-Scavenger), Weichmacher, Schmiermittel, Antioxidantien, Haftvermittler, Lichtstabilisatoren und Pigmente genannt. Der Anteil solcher Zusätze liegt im allgemei-  
 50 nen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%.

Als Nukleierungsmittel können die erfindungsgemäßen Formmassen gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein Malein-Formaldehyd-Kondensat enthalten. Geeignete Produkte werden z.B. in der DE 25 40 207 beschrieben.

Entsprechende Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der EP-A 327 384 beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten  
 55 in an sich bekannter Weise, weshalb sich hier detaillierte Angaben erübrigen. Vorteilhaft erfolgt die Mischung der Komponenten auf einem Extruder.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum, insbesondere durch eine sehr geringe Formbelagsbildung bei der Verarbeitung aus.

Demzufolge eignen sie sich zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, wobei Anwendungen, bei denen hohe



Zähigkeiten gefordert sind (z.B. im Transportsektor) bevorzugt sind.

Beispiele

5 1. Herstellung der thermoplastischen Polyurethane (Komponente B)

Zusammensetzung in Gew.-% der eingesetzten Komponenten B/1 bis B/6V

- 10 41,4 Gew.-% Adipinsäure  
24,1 Gew.-% Methyldiphenyl-4,4'-diisocyanat  
33,8 Gew.-% Butan-1,4-diol  
0,7 Gew.-% Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-carbodiimid

Komponente B/1

15

1000 g (0,435 mol) Polyesterpolyol, hergestellt aus 694 g (4,752 mol) Adipinsäure und 467 g (5,184 mol) Butandiol, mit einer OH-Zahl von 56, entsprechend einem Zahlenmittel des Molekulargewichtes von 2300, wurden bei 100°C und 20 mbar 30 min entwässert und unter Rühren mit 105 g (1209 mol) Butan-1,4-diol sowie 11 g (0,031 mol) Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-carbodiimid versetzt. Anschließend wurde in die Mischung bei 125°C (Starttemperatur) 425 g (1,698 mol) auf 50°C temperiertes Methyldiphenyl-4,4'-diisocyanat eingerührt und homogenisiert. Nachdem die Temperatur (Ausgußtemperatur) der Reaktionsmasse 165°C erreichte, wurde diese auf eine auf 150°C vorgeheizte Platte gegossen.

20

Das Reaktionsgemisch verfestigte sich innerhalb weniger Minuten und wurde zur Vervollständigung der Reaktion 24 h bei 100°C thermisch gereift und danach granuliert und konfektioniert.

25

Komponente B/2

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

30

Starttemperatur:	120°C
Ausgußtemperatur:	160°C

35

Komponente B/3

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

40

Starttemperatur:	110°C
Ausgußtemperatur:	155°C

45

Komponente B/4

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

50

Starttemperatur:	105°C
Ausgußtemperatur:	150°C

55

## EP 0 757 078 A1

### Komponente B/5

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

5

Starttemperatur:	102°C
Ausgußtemperatur:	148°C

10

### Komponente B/6

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

15

Starttemperatur:	100°C
Ausgußtemperatur:	145°C

20

### Komponente B/1V

25 wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

30

Starttemperatur:	60°C
Ausgußtemperatur:	100°C

### Komponente B/2V

35

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

40

Starttemperatur:	65°C
Ausgußtemperatur:	105°C

### 45 Komponente B/3V

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

50

Starttemperatur:	67°C
Ausgußtemperatur:	106°C

55

### Komponente B/4V

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

Starttemperatur:	70°C
Ausgußtemperatur:	110°C

Komponente B/5V

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

Starttemperatur:	75°C
Ausgußtemperatur:	115°C

Komponente B/6V

wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch bei folgenden Temperaturen:

Starttemperatur:	85°C
Ausgußtemperatur:	125°C

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen und Vergleichskomponenten B/1 bis B/6V sind der nachstehenden Tabelle 1 zu entnehmen.

MFR-Bestimmung:

Das Granulat wurde 15 h bei 80°C getempert und anschließend bei 200°C und 21,6 kg Auflagegewicht der MFR gemessen (DIN 53735).

VZ-Bestimmung:

Die Bestimmung erfolgte in einer 1 %igen Lösung aus TPU-Granulat in N-Methylpyrrolidon : Dibutylamin im Verhältnis 99:1 bei 25°C nach ISO 1628 Teil 1.

Schmelzpunkt:

Hierfür wurden ca. 13 mg TPU-Granulat in eine Alu-Kapsel (0,6 mm) eingewogen und 5 min bei RT mit Stickstoff gespült (Durchlaufgeschwindigkeit ca. 3 l/h). Anschließend wurde das Granulat zehn Minuten bei 100°C in dieser Stickstoffatmosphäre getrocknet und bei einer Aufheizrate von 20°C/min von -100°C bis +250°C gemessen. (General V 4.1 C Du Pont 2000).

Tabelle 1

Komponente B	MFR [g/10 min]	VZ [ml/g]	T <sub>m</sub> [°C]
B1	25,0	-	165,5
B2	22,0	-	168,2
B3	21,0	200	179,9
B4	35,0	131	186,6
B5	30,0	129	189,6
B6	35,0	125	189,8
B/1V	8,0	137	209,0
B/2V	19,0	145	207,0
B/3V	15,0	460	207,2
B/4V	14,0	156	208,4
B/5V	13,0	-	206,9
B/6V	17,0	-	200,6

## 2. Herstellung der POM/TPU-Formmassen

### Komponente A)

Polyoxymethylencopolymerisat aus 97,3 Gew.-% Trioxan und 2,7 Gew.-% Butandiolformal. Das Produkt enthielt noch ungefähr 3 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-% thermisch instabile Anteile. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile hatte das Copolymer einen Schmelzindex von 9 g/10 min. (190°C, 2,16 kg Auflagegewicht nach ISO 1133).

Die Komponente A) wurde auf einem Zweischnellenextruder (ZSK 30 Werner & Pfleiderer) eingebracht und mittels Seitenextruder jeweils 20 Gew.-% der Komponenten B/1 bis B/6V bei 230°C zudosiert, homogenisiert, entgast und das homogenisierte Gemisch durch eine Düse ausgetragen und als Strang ausgepreßt und granuliert.

Zur Prüfung der Formbelagsbildung wurden Spritzgußkörper (Dimensionen: Erstarrungskreuz, Flußweg 100 mm, Dicke 1,5 mm, Breite eines Armes des Kreuzes 30 mm)

bei T = 200°C hergestellt.

Nach 120 Zyklen wurde der Formbelag visuell am Werkzeug (Spritzgußform) beurteilt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel	Komponente A [Gew.-%]	Komponente B [Gew.-%]	Formbelag
1	80	20 B/1	kein Formbelag
2	80	20 B/2	kein Formbelag
3	80	20 B/3	kein Formbelag
4	80	20 B/4	kein Formbelag
5	80	20 B/5	kein Formbelag
6	80	20 B/6	kein Formbelag
7 <sup>*)</sup>	80	20 B/1V	sehr starker Formbelag
8 <sup>*)</sup>	80	20 B/2V	sehr starker Formbelag
9 <sup>*)</sup>	80	20 B/3V	sehr starker Formbelag
10 <sup>*)</sup>	80	20 B/4V	sehr starker Formbelag
11 <sup>*)</sup>	80	20 B/5V	starker Formbelag
12 <sup>*)</sup>	80	20 B/6V	mittlerer Formbelag

<sup>\*)</sup> zum Vergleich

## Patentansprüche

### 1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A) 10 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastischen Polymeren aus der Gruppe der Polyoxymethylene, Polyolefine, Polyester, Polycarbonate, Polystyrol, ABS, ASA, SAN, Polyamide oder Poly(meth)acrylate oder deren Mischungen,

B) 0,5 bis 80 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans mit einem Schmelzpunkt < 200°C,

C) 0 bis 50 Gew.-% eines faser- oder teilchenförmigen Füllstoffes oder deren Mischungen,

D) 0 bis 30 Gew.-% üblicher Zusatzstoffe und Verarbeitungsmittel,

wobei die Gewichtsprocente der Komponenten A) bis D) 100 % ergeben.

### 2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend

A) 15 bis 99 Gew.-% eines Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisates,

B) 1 bis 60 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans mit einem Schmelzpunkt < 200°C.

### 3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen die Komponente B) einen Schmelzpunkt < 195°C aufweist.

### 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen das thermoplastische Polyurethan B) erhältlich ist durch Umsetzung von

a) organischen Diisocyanaten,

b) Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und

## EP 0 757 078 A1

c) Kettenverlängerungsmitteln mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von gegebenenfalls

d) Katalysatoren,

5 e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen

bei einer Starttemperatur  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ , einer Ausgußtemperatur von 140 bis  $200^{\circ}\text{C}$  und anschließender thermischer Reifung.

10 5. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 4, wobei die thermische Reifung bei Temperaturen von 60 bis  $120^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von 2 bis 48 Stunden durchgeführt wird.

6. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

15

7. Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 1812

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 409 464 (HOECHST CELANESE CORPORATION)	1,6,7	C08L59/00
A	* Spalte 14, Zeile 25 - Spalte 15, Zeile 1; Anspruch 1 *	4	
X	EP-A-0 290 761 (DEGUSSA AG) * Anspruch *	1,6	
X	EP-A-0 350 223 (POLYPLASTICS CO. LTD.) * Ansprüche 1,2,5 *	1,6,7 2,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08L
Recherchemort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 7. November 1996	Prüfer Angiolini, D
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 01.02 (P04 C01)

THIS PAGE BLANK (USPTO)